



第一回の国名	第一回の出願日	出願番号
アメリカ合衆国	1971年3月11日	117,733
日 報	19 年 月 日第	号
	19 年 月 日第	号

②1 特願昭 47-15937 ①1 特開昭 47-21486
 ④3 公開昭 47.(1972) 10. 4 (全 12 頁)
 審査請求 有

(Y 2.008) 特 許 願 (特許法第38条ただし書)
 (の発明による特許出願)
 特許庁長官 殿 昭和 47 年 2 月 15 日

①9 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

1. 発明の名称
 グラフト共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3. 発明者

出 所 アメリカ合衆国イリノイ州ネイパービル、
 ラークレーン 1508

氏 名 ラルフ、ミルコビッチ (ほか 2 名)

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州エンゲルウッド
 クリフス、インターナショナル プラザ (番地なし)

名 称 シービーシー、インターナショナル、
 インコーポレーテッド

(代表者) フランク、イー、ロビンズ

国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 名)

5. 代理人

出 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新大手町ビルディング 331

氏 名 (3114) 弁護士 浅 村 成 久 (ほか 3 名)

47 015937

方式 特 許 公 報

明 細 書

1. 発明の名称
 グラフト共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより該リビング重合体を末端化して重合可能な単量体を形成し、そして該単量体を重合することを特徴とするグラフト共重合体を製造する方法。

(2) リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより該リビング重合体を末端化して重合可能な単量体を形成し、そして該単量体とオレフィンの単量体とを共重合することからなり、および該単量体の共重合体は、おおよそ均一な分子量を持ち、該単量体の 1 体化部分である重合体鎖をもつグラフト共重合体を製造し、しかも該単量体に対して該単量体の鎖の末端対の結合点が少なくとも約 20 個の単量体鎖の末端単位だけ、該単量体の非末端セグメントで

庁内整理番号

6779 45
 6653 45
 6424 45
 6424 45
 6348 45
 6424 45
 6714 45
 6424 45

⑤2 日本分類

26(1)A31
 26(1)A271.1
 26(1)E311
 26(1)E312
 26(1)E162.1
 26(1)E11
 26(1)H122
 26(1)E111

隔てられていることを特徴とするグラフト共重合体を製造する方法。

(3) 重合可能な部分を有するハロゲン含有化合物と反応させることにより一官能性リビング重合体を末端化する (terminate) ことからなる、重合可能な重合体状単量体を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は重合体、とくに共重合体に関するものである。さらに特別の意味で、本発明は種々多様な性質を有する或る種のグラフト共重合体に関するものである。

とくに、線状の共重合体性種および比較的均一な分子量の線状の 1 体化部分を占める鎖を有するグラフト共重合体であつて、該線状の鎖の末端対の結合点が少なくとも約 20 個の線状の単位の線状の非末端セグメントで隔てられている共重合体が記載される。

また、リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより重合可能な単量体を形成し、

そして該重合体を重合することからなる方法が提供される。

さらに、重合可能な部分を有するハロゲン含有化合物と反応させることにより一官能性リビング重合体を生成することからなる、重合可能な重合体性重合体を製造する方法が開示される。

天然および合成の、大抵の重合体は互いに非相溶性である。特定の用途に特別の良好な性質をもつ重合体がだんだん用いられてきたからこれは漸増的に明瞭となつたし、そして各重合体の持つ良好な性質を生成物に加える目的で1対の重合体を組合わせる努力を行つてきた。あまりしばしばではないが、生成配合物が不安定性を示し、そして多くの場合に2種の重合体の望ましい性質が完全に失われたから、これらの努力は不成功に終つた。ポリエチレンは尤とえば、ポリイソブチレンと非相溶性であり、そして2種の配合物はいずれのホモ重合体よりも良好な物理的性質を有する。これらの欠陥は初めに不適切な混合地方に帰因したが結局、欠陥はたんに固有の非相溶性によるも

3

たはグラフト共重合体はホモ重合体またはランダム共重合体に通常見られない性質の組合わせを有する。

然しながら、ブロックまたはグラフト共重合体はアニオン重合をしやすい単量体のみを用いるからブロック重合体の場合に制限をうけるし、そしてこれは多くの潜在的重合体セグメントを減ずる。従来使用のグラフト重合体の場合、常に、実質量のホモ重合体（尤のホモ重合体またはグラフト単量体のいずれかの）の存在下により特徴づけられる。該ホモ重合体が存在する程度に、これは希釈剤として役立つのみならず、グラフト共重合体に形成されるのに求められる所望の性質の有用性を本質的に損う。

本発明の目的は予定の分子量の調製を有し、ホモ重合体を比較的に含まずして物理的性質の新規な組合わせを有するグラフト共重合体を提供するものである。

本発明の他の目的は該グラフト共重合体を製造する方法を提供する。

特開 昭47-21486 (2)

のであると結論づけられた。これは正確な説明であるといまでは認められるが、該非相溶性の一般の性格は現在ですら幾分か不明瞭のまゝである。極性は要素であると考えられ、即ち2種の極性重合体は極性重合体および非極性重合体よりも相溶性でありがちである。また、2種の重合体はもし相溶性であるなら構造的および組成物的に幾分か似ていなければならない。さらに、特別の対の重合体は2種の重合体の相対割合の成る種の範囲内におき限り相溶性でありうるし、その範囲外では非相溶性である。

1対の重合体の非相溶性の事実を一般に受け入れるにも拘らず、創製手段に大いに興味があり、従つて重合体の組合わせの有利な性質を1つの生成物に組込めよう。

この目的を達する1つの方法はブロックまたはグラフト共重合体の製造することを含む。この仕方では、通常互いに非相溶性の2種の異なる重合体セグメントが化学的に1結に結合してある種の強制的な相溶性を与える。多くの場合、ブロック重

4

本発明はまた、制御された分子量の、単量体単位当り1個の重合可能基を有し、遊離基、イオンまたは離合反応に対して反応性の、重合可能な単量体を提供する。

本発明の目的は、均一の共重合体および、比較的均一な分子量を有する重合体性調製を有するグラフト共重合体により達せられ、しかも該調製に対する該調製の調製対の割合点が少なくとも約20個の繰返し単量体単位、該調製の非均一セグメントにより隔てられる。

グラフト共重合体は重合体性調製が初めアニオン重合法によつて製造される点で従来利用されるものと異なっている。該方法はハロゲン含有化合物と反応させることによりリビング重合体を末端化しうるし、そして適切な末端化剤を選択することにより、重合可能な末端基を有する重合体をうる。この重合体自体をさらに重合して上記の種のグラフト共重合体を形成しうる。選択的に、通常比較的均一な分子量の第2の化合物と高分子量の重合可能な化合物との共重合でまたこの種のグラフト共重

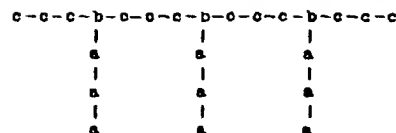
5

6

合体を生ずる。

この世のとくに有用なグラフト共重合体は共重合体幹および重合体性側鎖が熱力学的に非相溶性である。共重合体性幹および重合体側鎖の非相溶性重合体性セグメントが該重合体セグメントに対応する重合体の物理的特性をグラフト共重合体に与えるのに十分な程度に大きいとき、該グラフト共重合体が見られる。一般に、この目的に、幹のまたは側鎖の部分であるかどうかにかかわらず、重合体セグメントは本質的に少なくとも20個の非相溶性の繰返し単量体単位、好ましくは少なくとも30個の繰返し単量体単位からなるべきである。

本発明のグラフト共重合体は、唯一の側鎖が共重合体骨格に共重合した時はT型(T type)構造をとると考えられる。しかしながら1個以上の側鎖が重合体骨格に共重合した時は、次式に例示する結合型(comb-type)を有するものとして特徴づけることができる。



(ただし、'a'は、少なくとも1種の実質的な機状重合体の物理的性質を明白に示めすのに十分な分子重を有する実質的に機状な均一分子量の重合体または共重合体を表わし、'b'は重合体骨格に重合して付いている側鎖'a'に化学的に結合している反応性重合基を表わし、'c'は重合体の物理的性質を明白に示めすのに十分な分子重を有する中絶されていないセグメントを有する重合体骨格である。

上記のように、グラフト共重合体の製造は重合可能な単量体のアニオン重合で始まる。大抵の場合に、該単量体はオレフィン類を有するものであるが、エポキシまたはチオエポキシ系でありうる。

アニオン重合をうけやすい単量体は周知であり

そして本発明はすべてアニオン重合可能な単量体の使用を想定する。この例にはスチレン、α-メチルスチレン、アクリルアミド、M, M'-低級アルキルアクリルアミド、M, M'-ジ低級アルキルアクリルアミド、アセナフタレン、9-アクリルカルバゾール、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、有機イソシアネート、たとえば低級アルキル、フェニル、低級アルキルフェニルおよびフェニルイソシアネート、有機ジイソシアネート、たとえば低級アルキレン、フェニレンおよびトリレンジイソシアネート、低級アルキルおよびアリルアクリレートおよびメタクリレート、低級オレフィン、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブチ酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オレイン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニル低級アルキルエーテル、ビニルピリジン、イソプレン、ブタジエンおよび低級アルキレンオキシドが含まれる。'低級'の用語は8個またはそれより少ない炭素原子を含有する有機基を意味する。

該アニオン重合用の触媒はアルカリ金属アルキル、(アルキルは低級アルキル即ち、8個または

それ以下の炭素原子を有するものである)である。ブチルリチウム、とくに800-ブチルリチウムが好ましい。低級アルキルリチウムおよび低級アルキルナトリウムがとくに有用である。他の適当な触媒にはイソプロピルリチウム、エチルナトリウム、n-プロピルナトリウム、n-ブチルリチウム、n-オクチルリチウム、n-ブチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウムおよび2-エチルヘキシルリチウムが含まれる。アルカリ金属アルキルは市販品であるかあるいは既知の方法で製造されうる。フェニルリチウム、フェニルナトリウムなどをまた触媒として使用しうるし、そして同様にプロモベンゼンおよび適切なアルカリ金属との反応によつて有利に使用しうる。

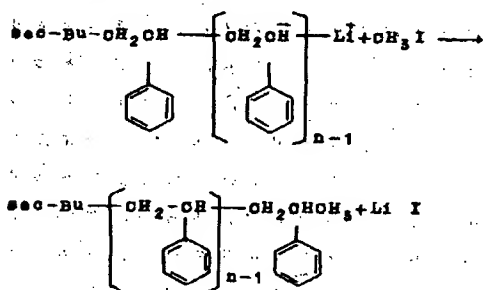
触媒量はリビング重合体の分子重を決定するから、アニオン重合で触媒は優れてである。もし単量体の量に対して少量の触媒を用いると、リビング重合体の分子重は、多量の触媒を用いる場合よりも大きい。一般に、有機アニオンの特性的な色が保たれるまで単量体に触媒を滴下し、そのとき、

選択せる添加順序で)、次に計算量の酸味を加えることが推奨される。予備的に添加することは汚染物を破壊するのに役立ち、そしてより良好な重合の調節を行わせる。

アニオン重合は極分および他の汚染物を排除するように、細心に調節せる条件下で行われなければならない。単量体および酸味を新たに精製しそして重合を行う極分は細心に清浄にするべきである。反応成分を精製しかおよび反応装置を清浄とするための技術は周知でありそしてここに示す必要はない。アルカリ金属酸味を単量体に加えるかあるいは単量体を酸味に添加しうる。一般に溶剤を用いて溶解および酸味と単量体との適切な混合を容易とする。溶剤は不活性であるべきである。炭化水素、およびエーテル、たとえばベンゼン、トルエン、ジメチルエーテル、ジグリム、グリム、ジエチルエーテル、アトラヒドロフラン、 γ -ヘキサン、シクロヘキサンおよび γ -ヘプタンが好ましい。重合温度は単量体に左右される。スチレンの重合を一般に極分以上で行うが、 α -メチ

11

ンセグメントからなる。ハロゲン含有化合物と反応させることによりリビング重合体を末端化する。上記リビング重合体の炭化メチルによる末端化 (terminate) は下式によつて説明される：



リビング重合体は比較的均一な分子重によつて特徴づけられ、即ち、平均的リビング重合体中の分子重分布はきわめて狭い。分子重分布がきわめて広い典型的重合体に比して著しい。

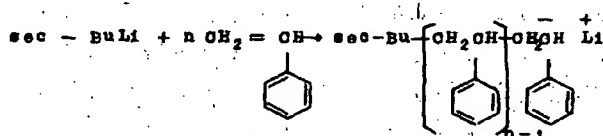
本発明の重要な特徴はグラフト共重合体の種類の分子重の均一性でありおよびこの分子重の均一性は或グラフト共重合体の全合成中のオ1段階と

特開 昭47-21486 (4)

ルスチレンの重合を好ましくは -80°C で行う。

アニオン重合の温度は本発明の臨界の特長でない。

重合生成物はいわゆる「リビング重合体」であり、即ち、重合体の化学で用いる言葉の通常の意味で、^{本発明に}停止されていないことであるが、さらに重合をも含めてさらに反応を受けやすいことである。スチレンを sec -ブチルリチウムで重合する場合に、下式でアニオン重合を説明する：



もしスチレンを上記リビング重合体に加えると、重合を新たに起こしそして^やは単量体性スチレンが消費しなくなるまで順が成長する。選択的に、もしブタジエンの如き他の共つたアニオン重合可能な単量体を加えると、上記リビング重合体はブタジエンの重合を開始しそして最終リビング重合体はポリスチレンセグメントおよびポリブタジエ

12

して製造されたりリビングポリマーに固有である。本発明の^やとくに好ましい実施の形態は約5,000ないし約50,000の平均分子量を有する種族を含有するグラフト共重合体である。

リビング重合体は重合可能なオレフィン性基またはエポキシまたはチオエポキシ基のいずれかを含有するハロゲン含有化合物と反応させることにより末端化される。適当なハロゲン含有末端化剤にはアルキル基が6個またはそれ以下の炭素原子を含有するビニルハロアルキルエーテル、アルカン酸が6個またはそれ以下の炭素原子を含有するハロアルカノイツク酸のビニルエステル、ハロゲン化アリル、エピハロヒドリン、アクリリルハライド、メタクリリルハライド、ハロマレイン酸無水物、ハロマレイン酸エステル、ハロゲン化ビニルおよびハロビニルシランを含む。ハロゲン基はそのクロロ、フルオロ、ブromo、またはアイオド基でありうるし；好ましくはクロロ基である。

上記型の末端化剤によるリビング重合体の末端化はたんにリビング重合体を製造する過程でリビ

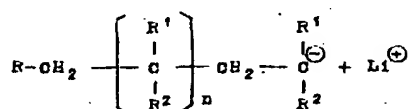
13

14

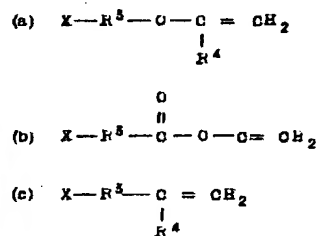
ング重合体の溶液に末端化剤を加えることにより達成される。反応は即時でありそして収量は理論的である。塩酸の量に關して僅かにモル過剰の末端化剤を用いるが反応はモル対モルの基準で進行する。

次の化学式は本発明の実施によつてなされる典型的な反応を例示する。

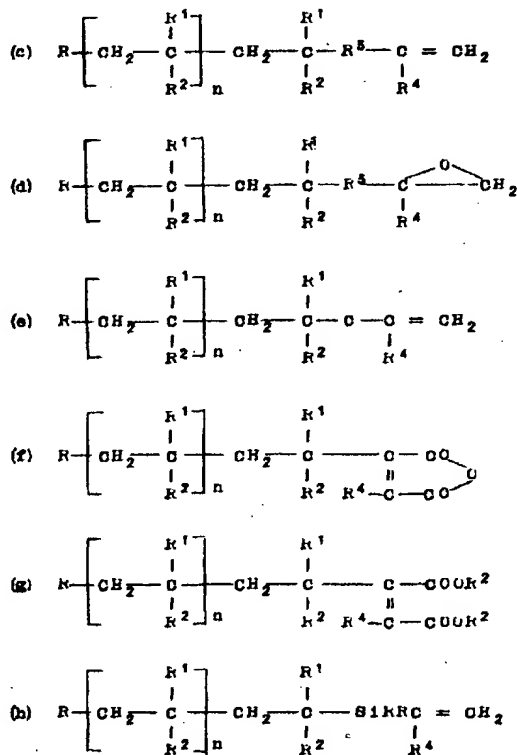
リビング重合体



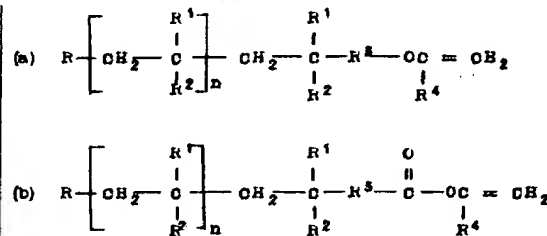
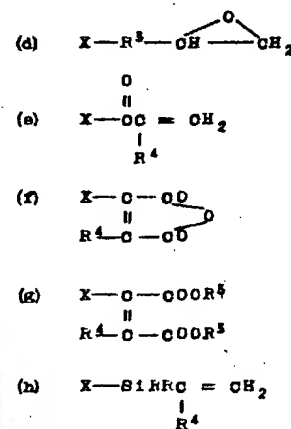
末端化剤



1.5



1.7



1.6

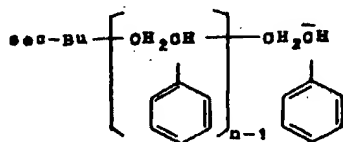
(上式式中、R、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ水素、低級アルキル基およびアール基からなる群から選ばれる。好ましくは、Rはsec-ブチルのような低級アルキル基、R¹は水素またはメチル基、R²はフェニル基、R³は水素または低級アルキレン基、およびR⁴は水素または低級アルキル基である。)

ある場合に、リビング重合体および製造する単量体の性質の故に、あるいは末端化剤の性質の故に、低級アルキレンオキッド、(即ち8個またはそれ以下の酸素原子を有するもの)またはジフェニルエチレンの如き反応成分でリビング重合体を「キャッピング」することが推奨される。この「キャッピング」反応はまたリビング重合体であるが、末端化剤の官能基または活性水素と反応しやすさの少ない生成物を生ずる。たとえば、アクリルクロライドはその構造中に塩素原子が存在するから末端化剤として作用するが、また末端重合体鎖中にカルボニル基を与えてこのカルボニル基が次のリビング重合体により攻撃のための

不加入

中心を与えうる。末端化剤としてアクリリルクロライドの使用は、もしリビング重合体を初めにキヤビングし、次にアクリリルクロライドと反応させるなら、ずつと容易となる。もしこの中間段階でキヤビング剤を用いないなら、生成重合体は期待の分子量の2倍を有するかあるいは塩基を含有するし、これはリビング重合体が分子2のリビング重合体とまたはアクリリルクロライドの活性水素の1つと反応させることにより末端化されたことを示している。

とくに好ましい末端化剤はエチレンオキシドである。そればリビング重合体と反応し、オキシランの分解が下記のように起る：

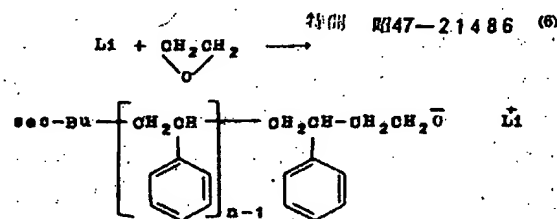


19

水フタル酸、無水マレイン酸、無水こはく酸などと共にグリコールまたはジアミンを重合することにより、生成グリコールを共重合体に置換しうる。これはまたジイソシアネートと反応してポリウレタンを形成しうる。ジイソシアネートはたとえば、400の平均分子量を有するポリエチレングリコールとセルロースのフェニレンジイソシアネートとの反応生成物でありうる。

本発明の他の実施の態様において、有機エポキシドを、エポキシまたはチオエポキシ末端基を含有する末端化リビング重合体と共重合する。生成グラフト共重合体は少なくとも約20個、好ましくは少なくとも約50個の有機エポキシド繰返し単位の非妨害セグメントをもつ群で特徴づけられる。好ましい有機エポキシドにはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、シクロヘキセンエポキシド、およびステレンオキシド、(即ち8個またはそれ以下の炭素原子を有するものを含む)。

末端化剤としてヘロマレイン酸無水物またはヘ



上式はsco-ブチルリチウムによるスチレンの重合で製造されたリビング重合体とキヤビング試薬としてのエチレンオキシドとの反応を示す。

キヤビング反応は末端化反応の場合のように、重合温度でリビング重合体にキヤビング試薬を加えることによりきわめて簡単に行われる。反応は直ちに起る。末端化試薬の場合のように、塩基量に關してキヤビング試薬の僅かにモル過剰を用いる。

末端化試薬としてエピクロロヒドリンを用いるときに、水性水酸化ナトリウムと共に加温することによりこの末端エポキシ基を相当するグリコールに変換しうる。製造しうる高分子量ジカルボン酸と反応させることにより、たとえばセルロースの糖

20

ロマレイン酸エステルを用いるときに、生成重合体は加水分解によりカルボキシル基に変換しうるエステル基を含有する。生成ジカルボキシルリフト重合体をグリコールまたはジアミンと共重合してグラフト共重合体構造を有するポリエステルおよびポリアミドを形成しうる。

上記末端化試薬とリビング重合体との反応でリビング重合体でないが自体さらに重合可能である生成物を生ずることが認められる。該種の重合は末端化試薬の二重結合またはグリコール部分またはエポキシ部分によつて進行しうるし、従つて末端化試薬はグラフト共重合体の形成時にIとして作用する。該グラフト共重合体はその構造は従来技術のグラフト共重合体に一般に一致するが、従来技術のグラフト共重合体の製造法よりも著しく異つた仕方で製造される。さらに、それらは構造的に、有意義に異つている。本発明以前に、糖状「幹」を合成し、次にこの幹上にグラフトし、重合体鎖を成長することによりグラフト共重合体を製造し、そして最終結果はいくつかのぶらさがつ

21

22

た重合体鎖を有するものであつた。一方には、初め成ぶらさがつた重合体鎖(リビング重合体)を合成し、次に該重合体鎖の末端部分を幹に重合することにより本発明のグラフト共重合体を製造する。即ち、ぶらさがつた鎖、即ち側鎖を初めに合成し、次に幹を合成する。側鎖は幹の一体化部分である。明かに、2個の型のグラフト共重合体が一般に互いに似ているが、有差法に異つた方法で製造するが故のみならず、また本発明のグラフト共重合体中のぶらさがつた重合体鎖が比較的均一でかつ最少の長さを有し、および各々幹の一体化部分をなすが故に、そして幹が成る種の最少長さの重合体性セグメントを含有するが故に、それらのグラフト共重合体は異つた組成を有する。これらの特性は該新規なグラフト共重合体に固有の有利な性質に本質的に帰因する。

さきに記載せるように、本発明のグラフト共重合体は独特の性質および独特の性質の組合わせを有する。これらの独特の性質および性質の組合わせは非相溶性の重合体セグメントを強制的に相溶

フト共重合体中に重合体の物理的性質が現われることと関係をもつ重合体性セグメントの最少大きさは約20個の繰返し単量体単位からなるものである。好ましくは、前記のように、共重合体性幹のおよび側鎖の重合体性セグメントは約30個よりも多い繰返し単量体単位から本質的になる。これらの重合体性セグメントは自体ホモ重合体でありうるしあるいは共重合体でありうる。本発明のグラフト共重合体はメチルメタクリレート、ラウリルメタクリレートおよび重合可能なオレフィン性基を含有する末端化ポリスチレンを共重合することにより製造されうる。該グラフト共重合体の幹の非脂肪族重合体性セグメントはメチルメタクリレートおよびラウリルメタクリレートの重合体性セグメントである。

約20個よりも少ない繰返し単量体単位を有する重合体性セグメントを含むグラフト共重合体は、にも拘らず、多くの用途に有用であるが、好ましいグラフト共重合体は種々の重合体性セグメントが少なくとも約20個の繰返し単量体単位を有す

性とする新規な方法により可能となる。ポリスチレンの有利な性質をポリメチルアクリレートの有利な性質と組合せうるが、これら2種の重合体は通常互いに非相溶性でありおよびそれらのたんなる物理的混合物は非常に小さい強度を有しそして有用でない。1つの生成物にこれらの有利な性質を組合せるために、異つた重合体性セグメントが比較的大きいセグメントとして存在することが必要である。ポリスチレンの性質は重合体が本質的に少なくとも20個の繰返し単量体単位となるまで明白とならない。この同一の関係はグラフト共重合体中に存在する重合体性セグメントに適用する。即ち、もしポリスチレンセグメントを含むグラフト共重合体がポリスチレンの有利な性質により特徴づけられるなら、そのポリスチレンセグメントは夫々本質的に少なくとも約20個の繰返し単量体単位から構成されねばならない。重合体性セグメントの物理的性質およびその最少大きさの間のこの関係はすべてのグラフト共重合体の重合体性セグメントに適用しうる。一般に、グラ

るものである。

示されるように、グラフト共重合体はその製造時に用いる特定の単量体に、およびまた特定のグラフト共重合体内の種々の重合体セグメントの分子重に左右されて種々多岐の物理的性質によつて特徴づけられるが、これらのすべてのグラフト共重合体は最少で、強靱で可塑性の自己支持性フィルムとして有用である。これらのフィルムは食品包装材料、装飾品の糊糊布、販売のため陳列する商品の保護包装として用いうる。

本発明は下記の実施例によつてさらに説明される。各場合、すべての材料は純粋であるべきでありそして反応混合物を乾燥しおよび汚染物を含まないように注意を払うべきである。他に述べない限りすべての部および量は重量に基く。

実施例1

40℃で1滴のジフェニルエチレンの溶液を、薄紫色を保つまでペンタン中のヒープチウム12%溶液で部分的に処理し、その時点でさらに30ml(0.04モル)のヒープチウム

溶液を、次いで512g(3.0モル)のステレンを加える。重合混合物の温度を30分間40℃に維持し、その際に8g(0.08モル)のビニル-2-クロロエチルエーテルで処理することによりリビング重合体を末端化する。メタノールにベンゼン溶液を加えることにより生成重合体を沈澱しそして重合体を伊通により分離する。気相浸透法により測定して、その数平均分子量は7,200(理論値:7870)でありそしてその分子量分布は非常に狭い、即ち M_w/M_n は1.06よりも小さい。

実施例2

ビニルクロロアセートで末端化せるポリステレンの製造

40℃で2500gのシクロヘキササン中のジブエニルエチレンの1gの溶液を、薄赤色を保っているまでシクロヘキササン中の α -ブチルリチウムの12g溶液で部分的に処理し、その時点で、さらに18g(0.024モル)の α -ブチルリチウムを、次に512g(3.0モル)のステレンを加える。重合混合物の温度を30分間40℃に維持し、その際に、8g(0.040モル)のジブ

エニルエチレンの処理によりリビングポリステレンをキヤンピングし、次に6g(0.05モル)のビニルクロロアセートで処理することにより末端化する。メタノールにシクロヘキササン溶液を加えることにより生成重合体を沈澱しそして重合体を伊通により分離する。気相浸透法により測定して、その数平均分子量は12,000(理論値:13,265)でありそして分子量分布は非常に狭い、即ち M_w/M_n は1.06よりも小さい。

実施例3

エピクロヒドリンで末端化せるポリステレンの製造

リビングポリステレンのベンゼン溶液を実施例1で製造しそして10g(0.10モル)のエピクロヒドリンで処理することにより末端化する。末端化ポリステレンをメタノールで沈澱しおよび伊通により分離する。気相浸透法で示されるその分子量は8660(理論値:7,757)でありそしてその数平均分子量分布は非常に狭い。

実施例4

ビニルクロロアセートで末端化せるポリ(α-

メチルステレン)の製造

2500gのテトラヒドロフラン中の557g(3.0モル)α-メチルステレン溶液を、薄赤色を保つまで、ペンタン中の α -ブチルリチウムの12g溶液で滴加処理する。その際に、 α -ブチル溶液のさらに15.0g(0.03モル)を加え、鮮明な赤色を呈する。混合物の温度を-80℃に下げ、そしてその温度で30分後に、5.6gのジブエニルエチレンを加える。生成混合物を5.0g(0.04モル)のビニルクロロアセートに注入しそして末端化ポリ(α-メチルステレン)をメタノールで沈澱しそして伊通で分離する。気相浸透法で測定して、その数平均分子量は14,280(理論値:12,045)でありそして分子量分布は非常に狭い。

実施例5

アリルクロライドで末端化せるポリ(α-メチルステレン)の製造

2500gのテトラヒドロフラン中のα-メチルステレン472g(4.0モル)の溶液を、薄赤

色を保つまでヘキササン中の α -ブチルリチウムの12g溶液で滴加処理する。この α -ブチルリチウムのさらに30gを加え、鮮明な赤色を呈する。混合物の温度を-80℃に低下し、そしてこの温度で30分後に、4.5g(0.06モル)のアリルクロライドを加える。赤色が殆んど即座に消失し、リビング重合体の末端化を示している。生成せる無色の溶液をメタノールに注入して末端化ポリ(α-メチルステレン)を沈澱し、これは気相浸透法で、11,000(理論値:12,300)の数平均分子量を有することを示している。

実施例6

メタリルクロライドで末端化せるポリステレンの製造

2500gのベンゼン中の0.2gのジブエニルエチレン溶液に、薄い赤褐色を保つまでヘキササン中の α -ブチルリチウムの12g溶液を滴下する。この α -ブチルリチウム溶液のさらに2.4g(0.031モル)を加え、次に41.6g(4.0モル)ステレンを加えると、オレンジ色を呈する。外部冷却によりおよびステレンを加える速さを調

ビニル-2-クロロエチルエーテルで末端化せるポリステレンおよびアクリル酸エチルからのグラフト共重合体の製造

500gの脱イオン化水中の18gのオクタルフエノキシポリエトキシエタノール(乳化剤)の溶液に、ワーリング・ブレンダー中で微しく攪拌しつつ、実施例1のポリステレン生成物30gおよびエチルアクリレート70gの溶液を加える。生成分散液を攪拌でパージし、次に65℃で攪拌しつつ加熱し、その際し、0.1gの過硫酸アンモニウムを加えて重合を開始する。その際し、200gのエチルアクリレートおよび2gの水溶性過硫酸アンモニウム0.5gを5時間に亘つて、滴加し、その温度をその間65℃で維持する。生成グラフト共重合体エマルジョンをガラス板上に注加しそして可溶性の自己支持性フィルムに室温で風乾する。ポリステレンを溶解するシクロヘキサンで抽出することによりポリステレンセグメントを連続しフィルムを示し、蒸発時のシクロヘキサン抽出分は残渣を生じない。

動することにより40℃の温度を維持する。すべてのステレンを加えてのちにさらに30分間この温度を維持し、次に20℃に低下し、その際に4.4g(0.1モル)のエチレンオキッドを加えると、溶液を無色とする。10g(0.1モル)のメタクリリルクロライドと反応させることによりリビング重合体を末端化する。生成重合体は気相浸透圧法で示される10,000の数平均分子量を有する。

上記処方でアクリリルクロライドをメタクリリルクロライドでおきかえて、ポリステレン類上にアクリル酸エステル末端基を与えうる。

実施例1~6は末端化リビング重合体の製造を示す。これらを実施例7~14の処方で出発材料として用いてグラフト共重合体を製造する。末端化リビング重合体はグラフト共重合体中の調剤として現われ、末端化リビング重合体の直付可能な末端基はグラフト共重合体の幹の一体化部分として終る。

実施例7

51

実施例8

ビニルクロロアセテートで末端化せるポリ(α-メチルステレン)およびアクリル酸エチルのグラフト共重合体の製造

ビニルクロロアセテートで末端化しかつ12,600の平均分子量を有するポリ(α-メチルステレン)50gおよびアクリル酸エチル450gの1,000gのトルエン中の溶液を70℃で攪拌でパージし、次に1gのアジビスイソブチロニトリルで処理した。温度を70℃で24時間維持してグラフト共重合体の溶液を生成し、これをガラス板上にフィルムとして注型する。乾燥フィルムは僅かに粘糊でおよび、シクロヘキサンによる抽出および上記のようにシクロヘキサン抽出分の蒸発でポリステレンセグメントを含有することを示す。

実施例9

エビクロロヒドリンで末端化せるポリステレンおよびイソブチレンのグラフト共重合体の製造

エビクロロヒドリンで末端化しかつ10,000の平均分子量を有するポリステレンマクロマー

52

(macromer)20gの1,000gのトルエン中の-70℃での溶液に、8gのイソブチレンを加える。45gの三塩化硼系エチルエーテル錯体を徐々に添加し、その温度を-70℃に維持する。触媒を加えるにつれて重合が起りそしてすべての触媒を加えてしまつてのちに殆んど直ちに完了する。トルエンを蒸発しそしてメタノールで残留固体を洗浄することによりグラフト共重合体をうる。

実施例10

エビクロロヒドリンで末端化せるポリステレンおよびイソブチレンのグラフト共重合体の製造

-70℃で塩化メチル1,000gに、エビクロロヒドリンで末端化し、10,000の平均分子量を有するポリステレンマクロマー10gを加える。-70℃に維持せるこの溶液に、400gの塩化メチル中の2gの塩化アルミニウム溶液および90gのイソブチレンを同時にかつ滴加する。これらの添加に要する時間は1時間でありおよびこの終りに重合は実質的に完了する。生成せる不溶性のグラフト共重合体を塩化メチレンの蒸発によ

53

54

り析出する。

実施例 11

エピクロロヒドリンで末端化せるポリステレンマクロマーおよびポリテトラメチレンエーテルジイソシアネートのグラフト共重合体の製造

600gのテトラヒドロフランに2,900の平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール290gを溶解し、この溶液を磁気でパージし、次にジフェニルメタンジイソシアネートに構造的に類似しかつアブリオン・コンパニからイソネート143Lとして利用できる液体ジイソシアネート14.4g(0.05モル)を加えることによりポリテトラメチレンエーテルジイソシアネートを製造する。これらの反応成分を含有するびんを栓をし、そして50℃で水浴に入れ、約30rpmで転回する。8時間後に、上記液体ジイソシアネートをさらに7.2g(0.025モル)を加え、そしてさらに8時間反応を続ける。この時点で4.5g(0.05モル)の2,4-トリレンジイソシアネートを加え、そしてさらに8時間同一の条

55

実施例 12

ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネートおよびポリステレングリコールのグラフト共重合体の製造

2,900の平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール87gおよび実施例11で得られる液体ジイソシアネート4.5g(0.015モル)の混合物を含有する反応びんを栓をし、磁気でパージし、そして65℃で8時間水浴に入れる。生成の高分子量のポリクレタングリコールを適量に冷却し、そして0.600の平均分子量を有するポリステレングリコール(実施例11のように製造)4.5gおよび55.0gのテトラヒドロフランを加え、そしてびんを栓する。磁気でパージしてのちに、5.5g(0.025モル)の上記液体ジイソシアネートを加え、そしてびんを65℃で8時間回転する。ガラス板上に沈着しかつ風乾することによりグラフト共重合体を用性の弾性フィルムとして析出する。その抗張力は1,000 psiである。

57

件下で重合を継続する。

エピクロロヒドリンで末端化しかつ12,000の平均分子量を有するポリステレンマクロマー200gの100gのテトラヒドロフランおよび100gの水中溶液にHClを2.0に調整するのに充分な量の稀硫酸を添加する。生成溶液を65℃で8時間かきまぜ、グリコール基へのエポキシ基の完全な加水分解を生ずる。

60gのテトラヒドロフラン中の上記ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネート6.0gの溶液、上記ポリステレングリコール6.0gおよび100gのテトラヒドロフランの混合液を0.6gのオクタエートと共に混合びんに入れる。びんを栓をし、磁気でパージし、そして8時間65℃で水浴に入れてグラフト共重合体を生成する。その1部をガラス板上に沈着しかつ可塑性の弾性フィルムに風乾する。これを薄片に切断し、そして150℃でかつ20~50 psiでフィルムに成形し、この抗張力は1500 psiであると分る。

56

実施例 13

メタクリルクロライドで末端化せるポリステレンマクロマーおよびアクリル酸エタルのグラフト共重合体の製造

メタクリルクロライドで末端化しかつ実施例6で製造せる10,000の平均分子量を有するポリステレンマクロマー21g、アクリル酸エタル28gおよびアソビスイソブチロニトリル0.035gの混合物を磁気で製造し、そして常圧下で67℃で18時間維持する。生成物は糊状で、乳白色の材料であり、160℃で成形して清澄、強靱で透明なシートを与えうる。

実施例 14

アリルクロライドマクロマーで末端化せるポリ(メチルステレン)およびエチレンからのグラフト共重合体の製造

アリルクロライドで末端化しかつ実施例5のように製造せる27,000の平均分子量を有するポリ(メチルステレン)20gの100gのシクロヘキサン中の溶液を製造し、そしてヘキサン中

58

の0.645Mのジエチルアルミニウムクロライド
5.5 mlおよびバナジウムオキシトリクロライド2
mlで処理し、次にエチレンで50 psigに加圧す
る。この系を30分で約1時間過剰に攪拌し、そ
の際に重合体材料が溶液から沈降する。それを所
過により回収しそして強靱かつ可塑性の強い透明
フィルムに加圧する。

代理人 浅 村 成 久
外 5 名

6. 添付書類の目録

(1) 特許請求の範囲 1頁
(2) 明 細 書 14頁 (うち5頁は図面に占められ、
図面に占められず、別紙に添付するものあり)

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 アメリカ合衆国イリノイ州パロス ハイツ、
シーダー レーン 12863

氏 名 ムトング、トーマス、チアング

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 東京都千代田区大手町三丁目2番1号
新大手町ビルディング331

電 話 (211) 3 6 5 1 (代表)

氏 名 (6669) 弁護士 浅 村 皓

居 所 同 所

氏 名 (6133) 弁護士 和 田 義 寛

居 所 同 所

氏 名 (6772) 弁護士 西 立 人

手 続 補 正 書 (自発)

昭和47年3月23日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第 15937 号

2. 発明の名称

グラフト共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 シービーシー、インターナショナル、インコーポレーテッド
氏 名 (名称)

4. 代 理 人

居 所 東京都千代田区大手町三丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電 話 (211) 3 6 5 1 (代表)
氏 名 (3114) 浅 村 成 久

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の許諾を説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

1. 明細書第2頁第3行

「占める」の後に「重合体性」をそう入する。

2. 同第4頁第4行

「特性は」の後に「その」をそう入する。

3. 同第5頁第2行

「/ 対の」を削除し、「重合体」の後に「対」を
そう入する。

4. 同第6頁第4行

「の製造」を「を製造」に訂正する。

5. 同第7頁第3行

「形成される」を「形成する」に訂正する。

6. 同第7頁第1行

「20」の前に「約」をそう入する。

7. 同第8頁第4行

「である。」を「である。）」に訂正する。

8. 同第11頁第4行

「僅」を「僅かに」に訂正する。

9. 同第14頁第4行

「その」を削除する。

10. 同第19頁第4行

「となる。」の後に「生成リビング重合体は典型的に純粋なエステルであり、即ちアクリルクロライドの分子により末端化されたりリビング重合体である。」をそう入する。

11 同第2頁下から2行

「有するもの」を「有するもの」に訂正する。

12 同第22頁下から3行

「される」の後に「ことが認められる」をそう入する。

13 同第24頁第10行

「20」の前に「約」をそう入する。

14 同第27頁第7行

「浸透」の後に「圧」をそう入する。

15 同第29頁第5行、第30頁第2行

「滴加」を「滴下」に訂正する。

16 同第31頁第8行

「上げ」を「下げ」に訂正する。

17 同第32頁第10行

「その際し」を「その際に」に訂正する。

18 同第33頁第3行

「互つて、」を「互つて」に訂正する。

19 同第34頁第4行

「65℃で」を「65℃に」に訂正する。

20 同第34頁下から2行

「レフィルム」を「してフィルム」に訂正する。

21 同第34頁第4行

「その温度」の前に「尚中」をそう入する。

22 同第35頁第15行、第36頁第4行、第37頁第8行

「を檢」を「の程」に訂正する。